

حذف بیس فنل A از آب با استفاده از فرایند فوتوکاتالیستی Fe_2O_3/ZnO در حضور نور مرئی

سکینه شکوهیان^{۱*} امید رحمانیان^۲ ولی علی پور^۲ معصومه چمک^۲ آسیه رحمانیان^۲

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.
۲. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی هرمزگان، بندرعباس، ایران.
۳. گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

چکیده

هدف: بیس فنل A از آلاینده‌های آب بوده که مختل‌کننده غدد درون‌ریز و مقاوم به تجزیه بیولوژیکی می‌باشد. هدف از این مطالعه، بررسی عملکرد فرایند فوتوکاتالیستی در حضور نور مرئی با استفاده از کاتالیست Fe_2O_3/ZnO جهت تجزیه BPA از آب آلوده بوده است.

روش‌ها: مطالعه از نوع توصیفی-تحلیلی و به صورت ناپیوسته بر روی نمونه‌های آب آلوده ساخته شده در آزمایشگاه انجام شد. در این مطالعه از کاتالیست Fe_2O_3/ZnO در حضور نور مرئی به منظور تجزیه بیس فنل A استفاده شد و تاثیر پارامترهایی مانند pH محلول، دوز کاتالیست، غلظت بیس فنل A و رادیکال‌خواری بر کارایی حذف بررسی گردید. کینتیک تجزیه و مشخصات کاتالیست توسط آنالیزهای XRD، SEM، DRS، EDX و BET مطالعه شد.

نتایج: آنالیز BET نشان داد مساحت سطح Fe_2O_3/ZnO برابر با $150/81 \text{ m}^2/\text{g}$ و باندگپ هم $2/7 \text{ eV}$ می‌باشد. بالاترین راندمان حذف BPA در pH پختی بدست آمد که با توجه به تفسیر pKa و pH_{pzc} منطقی است. با افزایش دوز کاتالیست تا $0/4$ گرم بر لیتر راندمان حذف افزایش و این دوز بهینه انتخاب شد. با افزایش غلظت BPA راندمان حذف کاهش یافت. کینتیک تجزیه BPA از شبه‌درجه اول تبعیت نموده و با افزایش غلظت از 10 mg/L به 100 ، ثابت تجزیه از $0/212 \text{ min}^{-1}$ به $0/022$ کاهش یافت. تست رادیکال‌خواری مویده نقش رادیکال هیدروکسیل (HO^*) و حفره (h^+) در تجزیه BPA بود.

نتیجه‌گیری: با توجه به راندمان بالای فرایند فوتوکاتالیستی Fe_2O_3/ZnO در حضور نور مرئی، کاربرد آن برای تجزیه ترکیبات مقاوم از آب‌های آلوده پیشنهاد می‌گردد.

کلیدواژه: بیس فنل A، فوتوکاتالیست، نور مرئی، رادیکال هیدروکسیل.

نوع مقاله: پژوهشی

دریافت مقاله: ۹۹/۰۷/۰۳ پذیرش مقاله: ۹۹/۰۹/۱۳

ارجاع: شکوهیان سکینه، رحمانیان امید، علی پور ولی، چمک معصومه، رحمانیان آسیه. حذف بیس فنل A به عنوان آلاینده مختل‌کننده غدد درون‌ریز با استفاده از فرایند فوتوکاتالیستی Fe_2O_3/ZnO در حضور نور مرئی. طب پیشگیری. ۱۳۹۹؛ ۴(۴۷): ۳۵-۲۲.

مقدمه

مختل‌کننده غدد درون‌ریز استروژنیک بوده که شامل دو حلقه فنل غیراشباع و استون است و مقاوم به تجزیه و خاصیت هیدروفوبیک دارد (۱). این ترکیب به‌طور گسترده در صنایع تولید پلاستیک، رزین، تجهیزات پزشکی و محصولات مختلف صنعتی استفاده می‌شود (۲). عمده‌ترین راه تماس انسان با این ترکیب، مصرف آب آشامیدنی و مواد غذایی آلوده هست. از مهم‌ترین

یکی از مسائل مهمی که سلامت محیط‌های اکولوژیکی آبی را تهدید کرده و سلامت انسان‌ها را به خطر می‌اندازد، ترکیبات مقاوم و سمی و آلاینده‌های نوظهور هستند که توسط فاضلاب‌های صنعتی وارد محیط زیست می‌گردند. بیس فنل A (Bisphenol A: BPA) با فرمول شیمیایی $C_{15}H_{16}O_2$ یک ماده شیمیایی

نویسنده مسئول: سکینه شکوهیان، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

پست الکترونیکی: s.shkoochian@modares.ac.ir

تلفن: +۹۸۲۱۸۲۸۸۴۸۶۵

ORCID: 0000-0002-0651-6521

عوارض تماس با BPA می‌تواند به بیماری‌های قلبی-عروقی، اختلالات در عملکرد غدد درون‌ریز، دیابت نوع ۲، اختلال در آنزیم‌های کبدی و سرطان اشاره نمود (۲). غلظت بالایی در حدود ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر از BPA در فاضلاب کارخانه‌های پلی‌کربناته وجود دارد که فقط مقدار بسیار کمی از آن در طی فرایندهای تصفیه حذف شده و منشأ ورود این آلاینده به اکوسیستم‌های آبی، پساب‌های خروجی این کارخانجات بوده که در طی فرایندهای تصفیه حذف نشده‌اند (۳).

با توجه به اینکه ترکیب BPA یکی از آلاینده‌های مطرح شده توسط سازمان‌های مسئول از جمله وزارت بهداشت است، حذف این آلاینده از منابع آبی به‌منظور حفظ سلامت افراد و اکوسیستم ضروری است. از طرفی، این ترکیب بسیار پیچیده و خطرناک بوده و به روش‌های متداول به‌طور مؤثر حذف نمی‌شود. بنابراین توسعه روشی مؤثر، ساده اما کارآمد برای حذف ترکیبات سمی از جمله BPA از آب‌های آلوده ضروری است. روش‌های مورد استفاده در حذف این ترکیب عبارتند از: جذب سطحی بروی جاذب‌های طبیعی و سنتتیک، فرایندهای بیولوژیک، اکسیداسیون الکتروشیمیایی، اکسیداسیون شیمیایی پیشرفته (۴-۷). از مهم‌ترین معایب فرایندهای فیزیکی بخصوص جذب سطحی می‌تواند به انتقال آلاینده از یک فاز و تجمع آن در فاز دیگر اشاره نمود و هیچ‌گونه تجزیه و تخریبی بروی آلاینده صورت نمی‌گیرد (۷). تجزیه بیولوژیکی این ترکیب به دلیل پیچیده بودن و سمیت آن برای میکروارگانیسم‌ها با دشواری‌های بسیاری همراه است. یکی از فرایندهای شیمیایی که اخیراً در حذف ترکیبات آلی پیچیده و مقاوم کارایی بالایی دارد، فرایند اکسیداسیون پیشرفته هست (۷).

فرایند اکسیداسیون پیشرفته یکی از گزینه‌های مناسب و کارآمد برای حذف آلاینده‌های نوظهور و

مقاوم محسوب می‌شود. تولید رادیکال بسیار فعال هیدروکسیل (HO^\bullet) در این فرایند توانایی حذف و معدنی‌سازی ترکیبات آلی پیچیده را دارد (۸). از انواع مختلف فرایندهای AOP برای حذف ترکیبات مقاوم استفاده شده است که از جمله این فرایندها می‌توان به اکسیداسیون توسط اشعه ماوراء بنفش (UV)، فوتوکاتالیست، $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ، UV/O_3 ، $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ، از ناسیون کاتالیتیکی و فنتون اشاره نمود (۹، ۷-۱۰). با توجه به هزینه بالای مصرف انرژی در لامپ‌های UV، استفاده روزافزون از نور مرئی در تصفیه آب آشامیدنی برای حذف آلاینده‌های آلی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است.

دوپ کردن فلزات واسطه بر روی اکسیدهای فلزی مزایایی مانند ایجاد باندهای میانی زیر لایه هدایت داشته و سبب افزایش تشکیل اکسیژن خالی در شبکه می‌گردد. در این حالت در اثر نقص اکسیژن در شبکه، امکان اکسیداسیون و احیا در طی فرایند فوتوکاتالیستی در این حفره ایجاد شده، ممکن می‌گردد (۱۱). همچنین به عنوان مکانی برای گیر انداختن الکترون‌های تولید شده در اثر تابش نور بوده تا امکان ترکیب مجدد الکترون-حفره کاهش یابد (۱۱). اکسید روی نیمه هادی بوده و دارای خواص الکتریکی و اپتیکی منحصر به فردی می‌باشد که دارای پایداری بالا در مقابل خوردگی نوری و شیمیایی، قابلیت تجزیه ترکیبات آلی سمی در حضور نور UV دارد (۱۲).

به دلیل باند گپ بسیار بالای آن ($3/3 \text{ eV}$) قابلیت فعال‌سازی در حضور نور مرئی را ندارد و برای این امر بایستی با دوپ کردن فلزات باندگپ را کاهش داده تا توانایی تولید جفت الکترون حفره افزایش و ترکیب مجدد آن‌ها با یکدیگر کاهش یابد. با جفت کردن دو یا چند نیمه هادی به صورت کامپوزیت به دلیل افزایش جای خالی و

بررسی شد. در پایان نیز خصوصیات ساختاری کاتالیست‌ها با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (X-ray Diffraction: XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscopy: SEM)، اسپکترومتری بازتاب نفوذی (Differential Reflectance Spectroscopy: DRS)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (Energy Dispersive X-ray: EDX) و آنالیز Brunauer-Emmett-Teller: BET) مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

این مطالعه از نوع توصیفی-تحلیلی و به صورت ناپیوسته بر روی نمونه‌های آب آلوده به BPA ساخته شده در آزمایشگاه انجام شد. این پژوهش در سال ۱۳۹۷ و روش نمونه‌گیری آن مبتنی بر اهداف بوده که بر غلظت خروجی آلاینده در طی زمان‌های مختلف به صورت منظم نمونه‌برداری و سنجش تا زمانی ادامه یافت که غلظت آلاینده در نمونه خروجی از فرایند به کمترین مقدار خود کاهش یابد. با توجه به حد حلالیت BPA در آب که برابر با ۱۲۰ mg/L بوده است، در ابتدا محلول استوکی از BPA ساخته شد و از این محلول، سایر غلظت‌ها رقیق‌سازی گردید. کلیه حلال‌ها و مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش مانند BPA، استونیتریل، آب HPLC، متانول، هیدروکسید سدیم، اسید نیتریک، کلراید سدیم، فسفات سدیم، نیترات سدیم، فسفات سدیم، سدیم اگزالات، سدیم آزاید و آسکوبیک اسید از شرکت مرک خریداری شده و دارای خلوص آزمایشگاهی بودند. تمام آزمایشات با دو بار تکرار انجام شد و ظروف و راکتور روزانه اسیدشویی و با آب دوبار تقطیر آبکشی می‌شدند.

نواقص سطحی یک باندگپ جدید ایجاد که سبب افزایش فعالیت نوری کاتالیست می‌گردد (۱۱).

Gupta و همکارانش در مطالعه‌ای به توانایی کامپوزیت اکسید روی دوپ شده با آهن، مس و نقره در غیر فعال‌سازی باکتریایی تحت تاثیر نور مرئی پرداختند. نتایج نشان داد که ترکیب اکسید روی دوپ شده با آهن و مس توانایی بالاتری در مقایسه با اکسید روی دوپ شده با آهن و نقره داشت که دلیل این امر را به جذب بیشتر نور مرئی توسط اکسید مس نسبت دادند (۱۲). در مطالعه دیگری Saleh و Taufik نیز به بررسی حذف رنگ در حضور نور مرئی، نور UV و اولتراسوند با استفاده از کاتالیست $Fe_3O_4/ZnO/CuO$ پرداختند. نتایج نشان داد که کاتالیست با درصد کمتر CuO فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتری در حضور نور UV دارد، در حالی که در حضور نور مرئی، کامپوزیت با درصد بالاتر CuO فعالیت بیشتری داشت. ترکیب اولتراسونیک نیز نرخ تجزیه را افزایش داد و رادیکال هیدروکسیل و حفره نیز دو گونه غالب در فرایند تجزیه بود (۱۴).

با توجه به نرخ ورود بیش از حد آلاینده‌های نوپدید به منابع آبی و گسترش انواع مشکلات بهداشتی ناشی از این آلاینده‌ها، ضروری است تا مطالعاتی به منظور حذف آن‌ها صورت گیرد. بنابراین، هدف از این مطالعه بررسی عملکرد فرایند فوتوکاتالیستی با استفاده از کاتالیست Fe_2O_3/ZnO در حضور نور مرئی در تجزیه BPA از منابع آبی آلوده بوده است. در این فرایند حضور همزمان نور مرئی و کاتالیست روی اکسید دوپه شده با آهن سبب تولید رادیکال‌های بسیار فعال نموده که تجزیه و تخریب BPA را سرعت می‌بخشد. همچنین اثر پارامترهایی مانند pH محلول، غلظت BPA، غلظت کاتالیست، زمان تماس، کینتیک تجزیه و تاثیر رادیکال‌خوارها در راندمان حذف فرایند فوتوکاتالیستی

پس از انجام متغیرهای ذکر شده، برای اندازه‌گیری BPA باقیمانده در نمونه خروجی، از دستگاه HPLC (UV/Vis: SPD-20A, Shimadzo) استفاده شد. شرایط کار HPLC به این صورت است که ستون C18 با طول ۲۵ سانتیمتر، طول موج قرائت نمونه ۲۱۷ نانومتر، فاز متحرک متشکل از استونیتریل: آب با نسبت ۸۰:۲۰ و دبی آن یک میلی‌لیتر بر دقیقه و حجم نمونه تزریق شده نیز برابر با ۲۰ میکرولیتر بود. پس از محاسبه غلظت خروجی، از رابطه زیر راندمان حذف بیسفنل A محاسبه شد. برای ترسیم منحنی کالیبراسیون نیز غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر ساخته شد و به دستگاه تزریق گردید که در این رابطه، R راندمان حذف بیسفنل A، Cin و Cout به ترتیب غلظت بیسفنل A ورودی و خروجی می‌باشد.

$$R(\%) = \frac{(C_{in} - C_{out})}{C_{in}} \times 100$$

همچنین برای تنظیم pH محلول از هیدروکسید سدیم و اسید نیتریک ۰/۱ مولار و دستگاه pH متر (Jenway) استفاده شد.

کینتیک تجزیه ترکیبات آلی در فرایندهای فوتوکاتالیستی انجام شده در فاز جامد-مایع از طریق معادله کینتیکی Langmuir-Hinshelwood حاسبه شد (۱۵).

$$r_0 = \frac{dC}{dt} = k_1 \frac{K_F S_t C}{1 + K_F C}$$

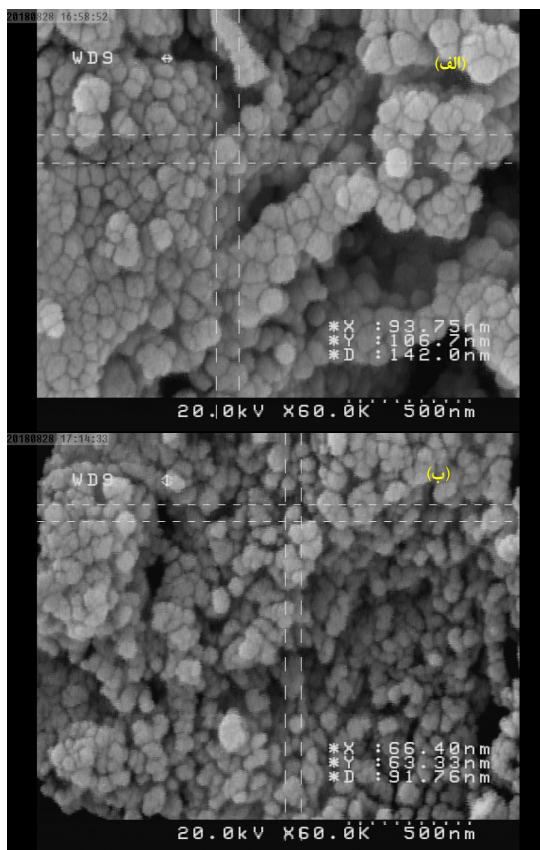
در این معادله r_0 سرعت واکنش تجزیه BPA، C بیانگر غلظت BPA در محلول، k_1 نیز ثابت سرعت محدودکننده واکنش، S_t نشان‌دهنده کل محل‌های واکنش و K_F نیز ضریب جذب BPA می‌باشد. زمانی که غلظت BPA پایین باشد، معادله زیر می‌تواند به صورت کینتیک شبه درجه اول ساده شود.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_1 t$$

برای سنتز کاتالیست Fe_2O_3/ZnO از روش سل-ژل احتراقی استفاده شد. اساس این روش بر ترسیب همزمان دو یا چند ترکیب استوار است. در این روش برای سنتز روی اکسید خالص پیش ماده روی استات دو آبه ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)، را در محیط قلیایی با pH مناسب حل کرده و با اعمال انرژی به سیستم، ذرات پودری سفید رنگ ZnO را سنتز شد. برای این کار، ۳ گرم روی استات در ۱۶ میلی‌لیتر آب مقطر حل و به آن ۰/۳۸۷ گرم از $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ اضافه گردید و با استفاده از آمونیاک pH محلول خنثی شد. محلول حاصل را در یک بشر ۱۰۰ سی‌سی ریخته تا به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد مخلوط شد. سپس به مدت ۱۰ ساعت دیگر در دمای ۲۱۰ درجه سانتیگراد روی هیتر حرارت داده شد تا خشک گردد. رسوب بدست آمده به بوته چینی منتقل شده تا در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت کاملاً کلسینه گردید و کاتالیست Fe_2O_3/ZnO ساخته شد.

این فرایند در یک فوتوراکتور ساخته شده از شیشه با حجم کاری ۳۰۰ میلی‌لیتر، قطر داخلی ۸۰ و ارتفاع ۱۵۰ میلی‌متر انجام شد که در مرکز آن یک محافظ از جنس کوارتز جهت قرار گرفتن لامپ زنون DIS (۱۲ ولت، ۳۵ وات) نصب شده بود، انجام شد (برای حذف طول موج‌های کمتر از ۴۰۰ نانومتر از فیلتر UV Cutoff استفاده شد). به منظور محافظت راکتور از تداخل نور محیطی، فوتوراکتور با فویل آلومینیوم پوشانده شد. این فرایند به صورت ناپیوسته بهره‌برداری و تاثیر پارامترهایی مانند pH محلول (۳-۱۰)، غلظت بیسفنل A (۱۰۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر)، غلظت کاتالیست (۲-۰/۰۲) گرم بر لیتر، زمان واکنش (۱۸۰-۰ دقیقه)، کینتیک تجزیه و رادیکال‌خواری (متانول، اگزالات سدیم، سدیم آزاید و اسید آسکوربیک) بررسی شد.

به منظور بررسی مورفولوژی و ترکیب عنصری کاتالیست $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ ، آنالیزهای SEM و EDX انجام شد که نتیجه آن در شکل ۱ و نمودار ۲ نشان داده شده است. تصاویر SEM نشان می‌دهد که کاتالیست سنتز شده $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ دارای شکل بوده است و اندازه ذرات $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ در مقایسه با ZnO اندازه کوچک‌تری دارند و نتایج SEM و XRD با هم مطابقت دارند. آنالیز عنصری با EDX بر روی کاتالیست $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ که نتایج آن در نمودار ۳ ارائه شده است، نشان داد که در نمودار عناصر اکسیژن، آهن و روی دیده می‌شود و نشان از عدم آلودگی و خلوص کاتالیست می‌باشد. همچنین درصد وزنی عناصر روی، آهن و اکسیژن و بترتیب برابر با ۹۰/۴، ۸/۵ و ۱/۱ درصد بود.



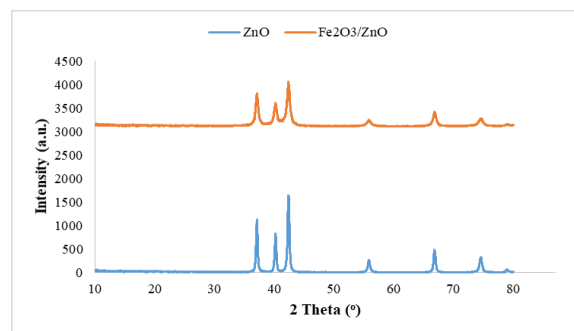
شکل ۱- مقایسه تصاویر SEM مربوط به کاتالیست ZnO و $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$

kl ثابت سرعت شبه درجه اول برای تجزیه فوتوکاتالیستی BPA می‌باشد.

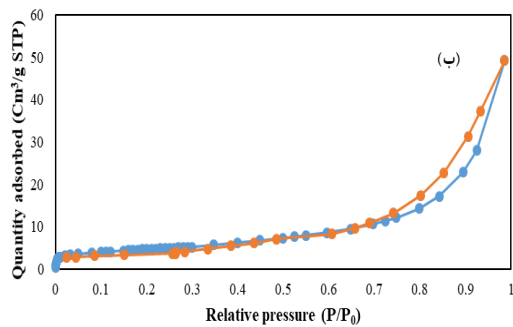
یافته‌ها

به منظور تعیین خصوصیات سطحی کاتالیست $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ سنتز شده از آنالیزهای XRD، SEM، DRS، EDX و BET استفاده شد که در زیر به توضیح آن‌ها پرداخته شده است.

مشخصات ساختار بلوری کاتالیست‌های سنتز شده و اندازه کریستالیت آن‌ها با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (X'Pert MPD، ساخت کشور هلند) مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه در شکل ۱ نشان داده شده است. همان طور که در نمودار ۱ نشان داده شده است، کاتالیست ZnO دارای پیک‌هایی در زوایای (100) ، (101) ، (102) ، (103) ، (110) ، (111) ، (112) ، (113) ، (200) ، (201) ، (202) ، (203) ، (210) ، (211) ، (212) ، (213) ، (300) ، (301) ، (302) ، (303) ، (310) ، (311) ، (312) ، (313) ، (400) ، (401) ، (402) ، (403) ، (410) ، (411) ، (412) ، (413) ، (500) ، (501) ، (502) ، (503) ، (510) ، (511) ، (512) ، (513) ، (600) ، (601) ، (602) ، (603) ، (610) ، (611) ، (612) ، (613) ، (700) ، (701) ، (702) ، (703) ، (710) ، (711) ، (712) ، (713) ، (800) ، (801) ، (802) ، (803) ، (810) ، (811) ، (812) ، (813) ، (900) ، (901) ، (902) ، (903) ، (910) ، (911) ، (912) ، (913) می‌باشد که با کد کارت (JCPDS No.79-0206) که مربوط به ZnO است، مطابقت دارد. اکسید آهن نیز در $\theta = 2$ برابر با 35.7° درجه و زاویه (311) در کاتالیست $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ پیک تشکیل داده که با کد کارت (JCPDS No. 39-1346) مربوط به اکسید آهن هماهنگ است. اندازه کریستالیت کاتالیست‌های ZnO و $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ سنتز شده با استفاده از معادله Debye-Scherrer بترتیب برابر با 205 و 345 نانومتر بدست آمد.

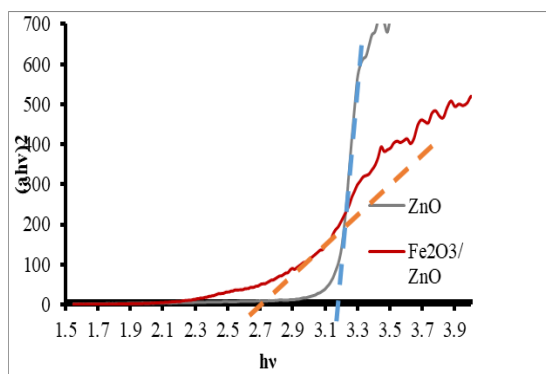


نمودار ۱- آنالیز پراش اشعه ایکس کاتالیست $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$



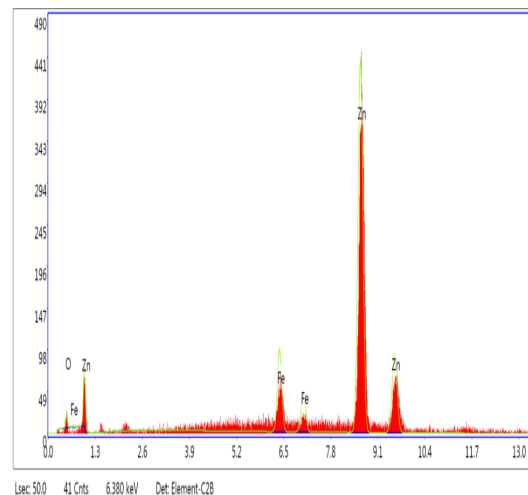
نمودار ۴- نمودار جذب-واجذب N₂ برای کاتالیست Fe₂O₃/ZnO

در ادامه به منظور تعیین باندگپ کاتالیست‌های سنتز شده ZnO و Fe₂O₃/ZnO آنالیز DRS صورت گرفت که در نمودار ۵ نمایش داده شده است. با استفاده از معادله Tauc باندگپ بدست آمده برای کاتالیست‌های ZnO و Fe₂O₃/ZnO بترتیب برابر بود با ۲/۷ و ۳/۱۸ الکترون ولت.



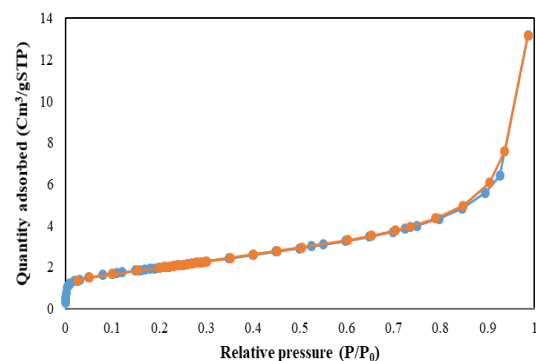
نمودار ۵- طیف جذب UV به منظور تعیین باندگپ در کاتالیست‌های ZnO و Fe₂O₃/ZnO

برای بررسی تاثیر pH در حذف BPA، غلظت ۲۰ میلیگرم بر لیتر BPA با دوز کاتالیست ۰/۰۴ گرم بر لیتر در pHهای ۳-۱۰ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در نمودار ۶ نشان داده شده است. در ابتدا تست کنترل در حضور نور بدون کاتالیست صورت گرفت و کمتر از ۲ درصد کاهش در BPA صورت گرفت. و همچنین جذب BPA نیز بدون نور نیز ۵/۴ درصد بدست آمد. با افزایش



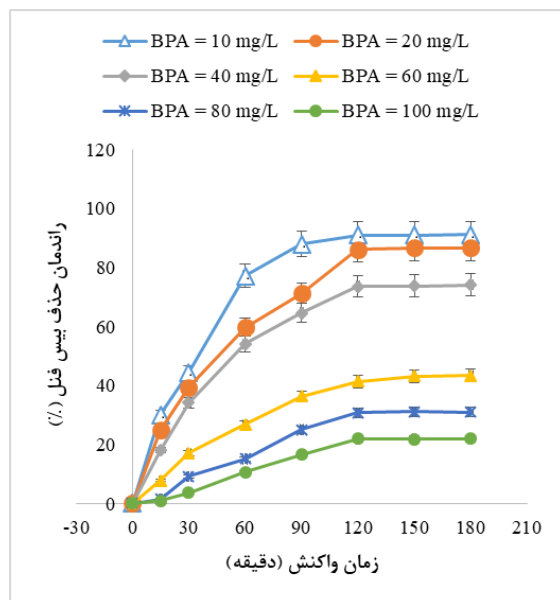
نمودار ۲- نمودار آنالیز عنصری کاتالیست Fe₂O₃/ZnO

با توجه به اینکه مساحت سطح کاتالیست یکی از مهم‌ترین پارامترهای اثرگذار در سرعت واکنش بوده، آنالیز BET به منظور تعیین مساحت سطح کاتالیست و اندازه منافذ آن صورت پذیرفت. نتیجه آنالیز BET برای کاتالیست‌های ZnO و Fe₂O₃/ZnO در نمودار ۳ و ۴ نشان داده شده است. طبق این نمودار، BET هر دو کاتالیست از ایزوترم II طبقه‌بندی IUPAC تبعیت می‌کند. متوسط مساحت سطح کاتالیست‌های ZnO و Fe₂O₃/ZnO بترتیب برابر با ۶/۶۳ و ۱۵/۸۶ مترمربع بر گرم بوده و همچنین اندازه منافذ نیز ۱۱۶/۴۲ و ۱۸۳/۹۴ آنگستروم بوده است.



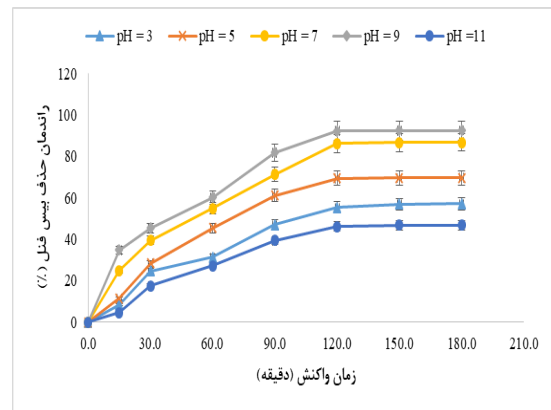
نمودار ۴- نمودار جذب-واجذب N₂ برای کاتالیست ZnO

پس از بهینه شدن نوع کاتالیست، pH محلول و غلظت کاتالیست، در ادامه تاثیر غلظت BPA بر راندمان حذف مورد بررسی قرار گرفت. غلظت‌های ۱۰-۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر BPA در طی زمان ۱۸۰-۰ دقیقه، pH برابر با ۷ و دوز کاتالیست ۰/۰۴ گرم بر لیتر بررسی شد و نتیجه آن در نمودار ۸ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت از ۱۰ به ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف از ۹۱ به ۲۱/۹۵ درصد کاهش یافت. به منظور درک بهتر این مسئله، کینتیک تجزیه با استفاده از رابطه Langmuir-Hinshelwood بررسی که در طی آن مقادیر (C_t/C_0) را در برابر زمان ترسیم و ثابت تجزیه بدست آمد. ثابت تجزیه BPA در تمام غلظت‌ها با R^2 بزرگتر از ۰/۹۵ از شبه درجه اول تبعیت نموده و ثابت تجزیه (k_{obs}) نیز در غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۰/۰۲۲، ۰/۰۳۲، ۰/۰۴۵، ۰/۰۱۱، ۰/۰۱۵ و ۰/۰۲۱۲ بر دقیقه افزایش یافته است.



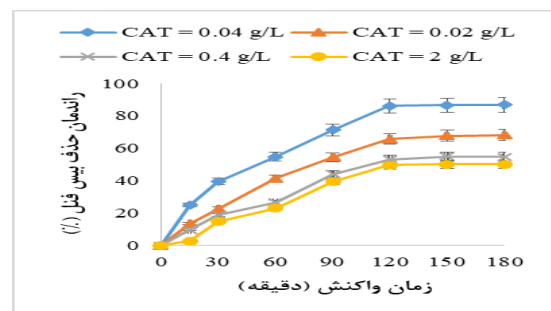
نمودار ۸- تاثیر غلظت BPA بر راندمان حذف فرایند فوتوکاتالیستی Fe_2O_3/ZnO

pH از ۳ به ۹ افزایش راندمان حذف BPA از ۵۵/۲۵ به ۹۲/۳ درصد افزایش و در pH برابر با ۱۱ راندمان حذف BPA کاهش و به ۶۷/۲ درصد رسید.



نمودار ۶- تاثیر pH بر راندمان حذف BPA در کاتالیست Fe_2O_3/ZnO

پس از بهینه شدن نوع کاتالیست و pH محلول، به بررسی تاثیر دوز کاتالیست بر راندمان حذف BPA پرداخته شد. در این بخش غلظت BPA برابر با ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر با ۷ و تاثیر دوزهای ۰/۰۲ تا ۲ گرم بر لیتر کاتالیست Fe_2O_3/ZnO بر راندمان حذف BPA مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در نمودار ۷ ارائه شده است. با افزایش غلظت کاتالیست از ۰/۰۲ به ۰/۰۴ گرم بر لیتر، راندمان حذف از ۶۵/۷۵ به ۸۶/۲ درصد افزایش یافت و با رسیدن دوز کاتالیست به ۲ گرم بر لیتر راندمان حذف به ۴۹/۷ درصد کاهش یافت.

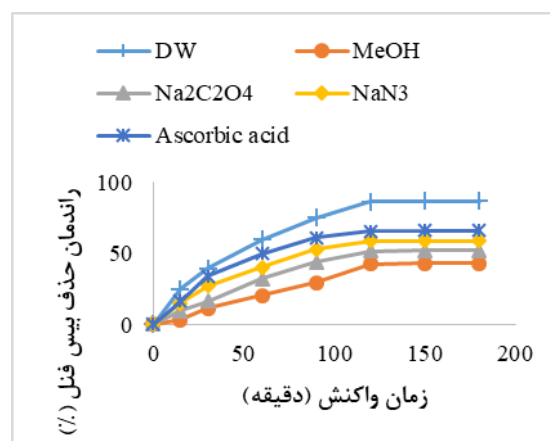


نمودار ۷- بررسی دوز کاتالیست Fe_2O_3/ZnO بر راندمان حذف BPA

نور مرئی بررسی گردید. با توجه به باندگپ بالای ZnO و عدم فعالیت کاتالیستی در حضور نور مرئی، برای بهبود خاصیت کاتالیستی آن عنصر آهن وارد ساختار گردید. نتایج آنالیز سطحی نشان داد که آهن به دلیل وارد شدن در ساختار ZnO ذرات ریزتری تشکیل داده که آنالیز SEM هم نشان از کاهش اندازه ذرات آن‌ها پس از سنتز داشت. همچنین اندازه کریستالیت بدست آمده از رابطه Debye-Scherrer در آنالیز XRD نیز نشان داد که ذرات ZnO در مقایسه با Fe_2O_3/ZnO اختلاف فاحشی در اندازه کریستالیت دارند. علت عدم مشاهده تعداد بیشتری از پیک‌های اکسید آهن در ساختار روی را می‌توان به حضور آهن در جایگاه‌های جایگزین روی یا توزیع موفق آهن در سطح ZnO دانست (۱۴). آنالیز مساحت سطح نیز حاکی از مساحت بالاتر Fe_2O_3/ZnO (تقریباً ۲/۵ برابر) در مقایسه با ZnO بود و تحقیقات نشان داده است که هر چه مساحت سطح کاتالیست بیشتر باشد، تعداد مکان‌های فعال برای واکنش بیشتر بوده و همچنین انتقال حامل‌های شارژ بین‌سطحی را افزایش و نرخ تجزیه نیز به تبع آن تسریع می‌گردد (۱۴). مقدار باندگپ ZnO بدست آمده (۲/۱۸ الکترون ولت)، مطابق با مطالعات صورت گرفته بوده که توانایی تخریب آلاینده در حضور نور مرئی را ندارد. با وارد شدن آهن در ساختار ZnO، باندگپ کاهش و تشکیل ساختار هتروچانکشن داده که حساسیت نوری و قدرت کاتالیزروی کاتالیست را در برابر نور مرئی افزایش می‌دهد (۱۷).

تاثیر pH محلول بر راندمان حذف BPA را می‌توان با اثر متقابل pH_{PZC} و pK_a ترکیب BPA تفسیر نمود. pH_{PZC} کاتالیست Fe_2O_3/ZnO برابر با ۶/۷ بدست آمد. در pHهای پایین‌تر از ۶/۷ سطح کاتالیست مثبت و در pHهای بالاتر نیز سطح کاتالیست منفی می‌شود. از طرفی هم BPA دارای دو pK_a برابر با ۹/۶ و ۱۰/۲ بوده

همچنین به منظور تعیین گونه‌های فعال تجزیه‌کننده BPA در فرایند و مکانیسم واکنش، از غلظت ۰/۱ مولار رادیکال‌خوارهایی مانند سدیم آزاید (NaN_3) به عنوان اسکونجر اکسیژن نوزاد؛ متانول (MeOH) به عنوان اسکونجر رادیکال هیدروکسیل، سدیم اگزالات ($Na_2C_2O_4$) به عنوان اسکونجر حفره و اسید آسکوربیک ($C_6H_8O_6$) نیز به عنوان اسکونجر رادیکال سوپراکسید استفاده شد (۱۶). همان‌طور که در نمودار ۹ پیداست با اضافه کردن متانول، کاهش فاحشی در راندمان رخ داده و به ۴۲/۶۵ درصد می‌رسد. همچنین با افزودن سدیم اگزالات نیز راندمان کاهش و به ۵۱/۶۵ درصد می‌رسد که بیانگر نقش مهم حفره در سطح کاتالیست و همچنین رادیکال هیدروکسیل برای تجزیه BPA می‌باشد. در ادامه نیز با اضافه کردن سدیم آزاید به عنوان اسکونجر اکسیژن نوزاد راندمان حذف BPA به ۵۸/۶۵ درصد کاهش می‌یابد. اسید آسکوربیک به عنوان اسکونجر سوپراکسید راندمان را به ۶۵/۶۵ درصد کاهش داد.



نمودار ۹- تاثیر رادیکال‌خوارها بر راندمان حذف BPA

بحث و نتیجه‌گیری

در این مطالعه تاثیر کاتالیست Fe_2O_3/ZnO بر حذف BPA به عنوان مختل‌کننده غدد درون‌ریز بدن در حضور

آزادسازی کم فلزات در محلول را می‌توان به پایداری کاتالیست سنتز شده و مقاومت ZnO در برابر خوردگی نوری دانست (۲۲).

با افزایش غلظت اولیه BPA نیز راندمان حذف کاهش یافت و دلیل کاهش راندمان را می‌توان به افزایش جذب BPA بر روی جایگاه‌های فعال کاتالیست و در نتیجه کاهش تعداد رادیکال‌های فعال تولید شده نسبت داد (۱۵). در این وضعیت حالت رقابتی بین مولکول‌های BPA و ترکیبات واسطه ناشی از تجزیه برای واکنش با رادیکال‌های فعال در نسبت ثابت کاتالیست پیش خواهد آمد که منجر به کاهش راندمان حذف و افزایش زمان تجزیه خواهد گردید (۷). علت بالاتر بودن k_{obs} در غلظت‌های پایین‌تر BPA را می‌توان به تعداد کمتر مولکول‌های BPA و ترکیبات واسطه در محلول و همچنین افزایش تعداد رادیکال‌های فعال در محلول دانست (۷). Bai و همکارانش تجزیه BPA را با استفاده از نانوکریستال‌های D35-TiO₂ در حضور نور مرئی پرداختند. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت BPA از ۲/۵ به ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، k_{obs} از ۰/۰۰۹۸ به ۰/۰۰۱۱ بر دقیقه کاهش یافت که دلیل این کاهش راندمان را تولید مقدار ثابت رادیکال فعال در اثر وجود غلظت ثابت از کاتالیست نسبت به افزایش غلظت BPA نسبت دادند (۲۳).

آنالیز اسکونجری نشان داد که نقش گونه‌های فعال رادیکال در تجزیه BPA به صورت $^1O_2 < h^+ < HO^*$ می‌باشد. رادیکال هیدروکسیل و حفره تولیدی بیشترین تاثیر را در حذف BPA داشتند. الکترون‌های تولید شده در حضور نور مرئی می‌توانند با مولکول اکسیژن واکنش دهند و تولید رادیکال سوپراکسید نمایند که متعاقباً با یون هیدروژن واکنش و تولید رادیکال هیدروپروکسیل (HO_2^*) می‌نماید. براساس مطالعات مختلف، رادیکال سوپراکسید و هیدروپروکسیل می‌توانند

است که با افزایش pH از ۳ به ۹ جذب BPA بر روی کاتالیست Fe₂O₃/ZnO انجام می‌گیرد و در pH‌های بالاتر به دلیل اینکه BPA یونیزه شده و به HBPA⁻ یا BPA²⁻ تبدیل می‌شود و از طرفی هم سطح کاتالیست نیز منفی بوده و سبب ایجاد نیروی دافعه الکترواستاتیک بین آن‌ها شده و در نتیجه راندمان حذف BPA کاهش می‌یابد. بنابراین pH محلول برابر با ۷ به عنوان pH بهینه انتخاب شد و در پایان واکنش بدلیل تشکیل اسیدهای آلی، pH‌های خروجی کاهش داشت (۲۰-۱۸). Zhao و همکارانش به بررسی تجزیه BPA توسط کامپوزیت تیتانیا/ تیتانیات پرداختند و آن‌ها متوجه شدند که گونه‌های اکسیژن فعال تولید شده مانند رادیکال هیدروکسیل، سوپراکسید (O_2^*), پراکسید هیدروژن و اکسیژن نوزاد (1O_2) وابسته به pH محلول می‌باشد. در شرایط اسیدی و بازی، حفره تولید شده و HO^* بترتیب گونه‌های غالب می‌باشد. اگر چه تولید HO^* در شرایط بازی بیشتر از اسیدی است، ولی یونیزه شدن BPA در pH‌های بالاتر مولکول‌های واسطه‌ای را بوجود می‌آورد که حالت رقابتی بر سر جایگاه‌های فعال و رادیکال‌های تولید شده بوجود می‌آورد و همین امر دلیلی بر کاهش راندمان با افزایش pH بوده است (۲۰).

دلیل افزایش راندمان حذف BPA با افزایش غلظت کاتالیست را می‌توان به افزایش تعداد جایگاه‌های فعال بر روی سطح کاتالیست دانست. همچنین با افزایش غلظت کاتالیست، جفت الکترون- حفره تولیدی و در ادامه هم تولید گونه‌های فعال افزایش می‌یابد (۲۱). افزایش بیش از حد کاتالیست نیز سبب افزایش کدورت و ممانعت در برابر نور و همچنین ترکیب مجدد رادیکال‌های تولید شده می‌گردد. در شرایط بهینه، میزان آزادسازی روی و آهن به ترتیب برابر با ۰/۰۲ و ۰/۰۴ میلی‌گرم بر لیتر بود که پایین‌تر از استانداردهای آب آشامیدنی است که دلیل

هیدروکسیل (۲/۳۸+ الکتروت ولت) بوده و منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل در طی فرایند اکسیداسیون آب در حفره ایجاد شده در لایه ظرفیت آن‌ها می‌گردد (۲۳). بنابراین جفت الکترون- حفره تولیدی سبب تشدید تولید گونه‌های فعال مانند رادیکال هیدروکسیل و سوپراکسید می‌گردد. این رادیکال‌های تولیدی توانمندی بالایی برای تجزیه و معدنی‌سازی BPA دارند. همچنین مولکول BPA هم می‌تواند به صورت مستقیماً با حفره وارد واکنش شده و از محلول حذف گردد. Saleh و Taufik از کامپوزیت $Fe_3O_4/ZnO/CuO$ برای حذف متیلن بلو در زیر نور مرئی و UV استفاده کردند. نتایج نشان داد که حضور مقادیر بیشتر اکسید روی در ساختار کامپوزیت سبب فعال‌سازی آن در نور مرئی و همچنین حفره تولیدی و رادیکال هیدروکسیل نقش اصلی را در تجزیه ترکیب دارند (۱۴).

کاتالیست Fe_2O_3/ZnO در حضور نور مرئی قادر است ترکیب BPA که یک ترکیب مقاوم به تجزیه بیولوژیک بوده را با راندمان مناسبی تجزیه نماید. بنابراین پیشنهاد می‌گردد که از این کاتالیست برای حذف سایر ترکیبات مقاوم به تجزیه استفاده شده و یا اثر دوپ شدن سایر عناصر را در کاهش باندگپ و افزایش قدرت کاتالیزوری بررسی گردد.

در این مطالعه به دلیل محدودیت در تامین هزینه‌ها امکان انجام آنالیز ترکیبات واسطه وجود نداشت و مکانیسم واکنش براساس تست اسکونجری بیان گردید. بنابراین پیشنهاد می‌شود در تحقیقات آتی بررسی محصولات جانبی و واسطه فرایند نیز انجام گیرد.

تشکر و قدرانی

حلقه آروماتیک ترکیبات را بشکنند (۲۴). رادیکال سوپراکسید نیز به عنوان پیش‌ساز اکسیژن نوزاد محسوب شده و در حضور سدیم آزاید نیز راندمان BPA کاهش یافته است. Ju و همکارانش نیز در مطالعه خود با کاتالیست ZnAlTi-LDO ساپورت شده با $C_{60}@AgCl$ به این نتیجه رسیدند که رادیکال سوپراکسید، هیدروکسل موجود در مایع (HO^{\bullet}_{bulk}) ، سوپراکسید و هیدروکسیل روی سطح (HO^{\bullet}_{ads}) بالاترین اثر را در حذف BPA دارند (۲۵).

با توجه به تست رادیکال‌خواری می‌توان مکانیسم واکنش را چنین بیان کرد که انرژی باندگپ که براساس تراز لایه ظرفیت (VB) و هدایت (CB) بدست می‌آید نقش مهمی در فرایند فوتوکاتالیستی دارد (۱۴). ZnO یک ماده نیمه‌رسانای از نوع n بوده که دارای باندگپ حدود ۳/۲ الکترون ولت می‌باشد. چون این باندگپ بزرگ بوده در اثر تابش نور مرئی قابلیت تولید الکترون- حفره را ندارد. از طرفی اکسید آهن دارای باندگپ برابر با ۲/۳ الکترون ولت بوده که براحتی می‌تواند نور مرئی را جذب و تولید جفت الکترون- حفره نماید (۲۶). انرژی لایه ظرفیت و هدایت اکسید روی بترتیب برابر با ۳+ و ۰/۲- الکترون ولت بوده که این مقادیر برای اکسید آهن نیز بترتیب برابر با ۱/۹+ و ۰/۸- الکترون ولت می‌باشد. با توجه به همین مقادیر انرژی باندگپ برای ZnO و Fe_2O_3 بترتیب برابر با ۲/۲ و ۲/۷ الکترون ولت است. تراز لایه هدایت اکسید آهن نسبت به اکسید روی منفی‌تر است و این امر سبب شده که الکترون تولیدی (e^-) بتواند از لایه هدایت اکسید آهن به اکسید روی منتقل شود. الکترون‌های تولیدی با مولکول اکسیژن ترکیب شده و تولید رادیکال سوپراکسید می‌کند که نقش مهمی در فرایند فوتوکاتالیستی دارد. علاوه بر این، انرژی لایه ظرفیت ZnO نیز بالاتر از مقدار ϕ مولکول آب و رادیکال

سهم نویسندگان

سکینه شکوهیان (نویسنده اول و مسئول) طراحی مطالعه، تامین تجهیزات و راه‌اندازی پایلوت، تفسیر و تحلیل نتایج، نگارش مقاله ۴۵ درصد؛ امید رحمانیان (نویسنده دوم) مشاوره آنالیز دستگاهی ۱۰ درصد؛ ولی علی‌پور (نویسنده سوم) مشاوره ۱۰ درصد؛ معصومه چمک (نویسنده چهارم) ساخت کاتالیست و آنالیز نتایج ۲۵ درصد؛ آسیه رحمانیا (نویسنده پنجم) انجام آزمایشات ۱۰ درصد.

حمایت مالی

این پژوهش با حمایت معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی هرمزگان انجام شده است.

این مطالعه حاصل پایان‌نامه کارشناسی‌ارشد مصوب دانشگاه علوم پزشکی هرمزگان با عنوان حذف بیسفنل A از فرایند فوتوکاتالیستی و تعیین سمیت زیستی پساب حاصل از فرایند بوده و بخشی از هزینه‌ها و آنالیزهای سطحی کاتالیست توسط دانشگاه تربیت مدرس صورت گرفته است. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند که تشکر ویژه خود را از دانشگاه علوم پزشکی هرمزگان و تربیت مدرس بابت فراهم کردن تجهیزات آزمایشگاهی داشته باشند.

تأییدیه اخلاقی

این مطالعه دارای تاییدیه اخلاقی به شماره IR.HUMS.REC.1396.234 از دانشگاه علوم پزشکی هرمزگان است.

تضاد منافع

نویسندگان هیچ‌گونه تضاد منافی ندارند.

References

- Ioan I, Wilson S, Lundanes E, Neculai A. Comparison of Fenton and Sono-Fenton Bisphenol A degradation. *J Hazard Mater.* 2007; 142(1-2):559-63. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.08.015
- Santhi VA, Sakai N, Ahmad ED, Mustafa AM. Occurrence of Bisphenol A in surface water, drinking water and plasma from Malaysia with exposure assessment from consumption of drinking water. *Sci Total Environ.* 2012; 427-428:332-8. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.04.041
- Rubin BS. Bisphenol A: An endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects. *J Steroid Biochem Mol Biol.* 2011; 127(1-2):27-34. DOI: 10.1016/j.jsbmb.2011.05.002
- Liu G, Ma J, Li X, Qin Q. Adsorption of Bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments. *J Hazard Mater.* 2009; 164(2-3):1275-80. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.038
- Moussavi G, Haddad FA. Bacterial peroxidase-mediated enhanced biodegradation and mineralization of Bisphenol A in a batch bioreactor. *Chemosphere.* 2019; 222:549-55. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.190
- Li H, Long Y, Zhu X, Tian Y, Ye J. Influencing factors and chlorinated byproducts in electrochemical oxidation of Bisphenol A with boron-doped diamond anodes. *Electrochim Acta.* 2017; 246:1121-30. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.06.163
- Moussavi G, Pourakbar M, Shekooohian S, Satari M. The photochemical decomposition and detoxification of Bisphenol A in the VUV/H₂O₂ process: degradation, mineralization, and cytotoxicity assessment. *Chem Eng J.* 2018; 331:755-64. DOI: 10.1016/j.cej.2017.09.009

8. Moussavi G, Pourakbar M, Aghayani E, Mahdavianpour M, Shekoohyian S. Comparing the efficacy of VUV and UVC/S2O8²⁻-advanced oxidation processes for degradation and mineralization of cyanide in wastewater. *Chem Eng J.* 2016; 294:273-80. DOI: 10.1016/j.cej.2016.02.113
9. Mena IF, Diaz E, Rodriguez JJ, Mohedano AF. CWPO of Bisphenol A with iron catalysts supported on microporous carbons from grape seeds activation. *Chem Eng J.* 2017; 318:153-60. DOI: 10.1016/j.cej.2016.06.029
10. Yang Y, Guo H, Zhang Y, Deng Q, Zhang J. Degradation of Bisphenol A using ozone/persulfate process: kinetics and mechanism. *Water Air Soil Pollut.* 2016; 227:53. DOI: 10.1007/s11270-016-2746-x
11. Yu D, Wang J, Tian J, Xu X, Dai J, Wang X. Preparation and characterization of TiO₂/ZnO composite coating on carbon steel surface and its anticorrosive behavior in seawater. *Compos B Eng.* 2013; 46:135-44. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.10.036
12. Meshram S, Limaye R, Ghodke S, Nigam S, Sonawane S, Chikate R. Continuous flow photocatalytic reactor using ZnO-bentonite nanocomposite for degradation of phenol. *Chem Eng J.* 2011; 172(2-3):1008-15. DOI: 10.1016/j.cej.2011.07.015
13. Gupta R, Eswar NK, Modak JM, Madras G. Ag and CuO impregnated on Fe doped ZnO for bacterial inactivation under visible light. *Catal Today.* 2018; 300:71-80. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.05.032
14. Taufik A, Saleh R. Synthesis of iron (II, III) oxide/zinc oxide/copper (II) oxide (Fe₃O₄/ZnO/CuO) nanocomposites and their photosonocatalytic property for organic dye removal. *J Colloid Interface Sci.* 2017; 491:27-36. DOI: 10.1016/j.jcis.2016.12.018
15. Bechambi O, Sayadi S, Najjar W. Photocatalytic degradation of Bisphenol A in the presence of C-doped ZnO: Effect of operational parameters and photodegradation mechanism. *J Indust Eng Chem.* 2015; 32:201-10. DOI: 10.1016/j.jiec.2015.08.017
16. Pelaez M, Armah A, O'Shea K, Falaras P, Dionysiou DD. Effects of water parameters on the degradation of microcystin-LR under visible light-activated TiO₂ photocatalyst. *Water Res.* 2011; 45(12):3787-96. DOI: 10.1016/j.watres.2011.04.036
17. Xu L, Zhou Y, Wu Z, Zheng G, He J, Zhou Y. Improved photocatalytic activity of nanocrystalline ZnO by coupling with CuO. *J Phys Chem Solids.* 2017; 106:29-36. DOI: 10.1016/j.jpcs.2017.03.001
18. Abraham A, Chakraborty P. A review on sources and health impacts of Bisphenol A. *Rev Environ Health.* 2019; 35(2):201-10. DOI: 10.1515/reveh-2019-0034
19. Lu N, Lu Y, Liu F, Zhao K, Yuan X, Zhao Y, et al. H3PW12O₄₀/TiO₂ catalyst-induced photodegradation of Bisphenol A (BPA): Kinetics, toxicity and degradation pathways. *Chemosphere.* 2013; 91(9):1266-72. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.02.023
20. Zhao X, Du P, Cai Z, Wang T, Fu J, Liu W. Photocatalysis of Bisphenol A by an easy-settling titania/titanate composite: Effects of water chemistry factors, degradation pathway and theoretical calculation. *Environ Pollut.* 2018; 232:580-90. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.09.094
21. Zhu P, Chen Y, Duan M, Liu M, Zou P, Zhou M. Enhanced visible photocatalytic activity of Fe-Cu-ZnO/graphene oxide photocatalysts for the degradation of organic dyes. *Canadian J Chem Eng.* 2018; 96(7):1479-88. DOI: 10.1002/cjce.23109
22. Shekoohyian S, Rtimi S, Moussavi G, Giannakis S, Pulgarin C. Enhancing solar disinfection of water in PET bottles by optimized in-situ formation of iron oxide films. From heterogeneous to homogeneous action modes with H₂O₂ vs. O₂-Part 1: Iron salts as oxide precursors. *Chem Eng J.* 2019; 358:211-24. DOI: 10.1016/j.cej.2018.09.219
23. Bai X, Yang L, Hagfeldt A, Johansson EM, Jin P. D35-TiO₂ nano-crystalline film as a high performance visible-light photocatalyst towards the degradation of Bisphenol A. *Chem Eng J.* 2019; 355:999-1010. DOI: 10.1016/j.cej.2018.08.061
24. Haroune L, Salaun M, Ménard A, Legault CY, Bellenger JP. Photocatalytic degradation of

- carbamazepine and three derivatives using TiO₂ and ZnO: Effect of pH, ionic strength, and natural organic matter. *Sci Total Environ.* 2014; 475:16-22. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.104
25. Ju L, Wu P, Yang Q, Ahmed Z, Zhu N. Synthesis of ZnAlTi-LDO supported C60@AgCl nanoparticles and their photocatalytic activity for photo-degradation of Bisphenol A. *Appl Catal B: Environ.* 2018; 224:159-74. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.10.056
26. Pirhashemi M, Habibi-Yangjeh A. Facile fabrication of novel ZnO/CoMoO₄ nanocomposites: Highly efficient visible-light-responsive photocatalysts in degradations of different contaminants. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2018; 363:31-43. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2018.05.027

Removal of Bisphenol A from water using Fe₂O₃/ZnO photocatalytic process in the presence of visible light

Sakine Shekoohiyan^{1*}Omid Rahmanian²Vali Alipour²Masoumeh Chamack³Asieh Rahmania²

1. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

2. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Hormozgan University of Medical Sciences, Bandar Abbas, Iran.

3. Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

Abstract

Introduction: Bisphenol A (BPA) is one of the pollutants of water resources that disrupts the endocrine glands and is resistant to biodegradation. This study aimed to evaluate the performance of photocatalytic process using Fe₂O₃/ZnO in the presence of visible light for degradation of BPA in contaminated water.

Methods: A descriptive-analytical study in batch mode was performed on synthetic contaminated water samples made in the laboratory. In this study Fe₂O₃/ZnO catalyst was used to decompose BPA in the presence of visible light. Moreover, the effect of some parameters such as solution pH, catalyst dose, BPA concentration, and radical scavengers on removal efficiency was investigated. The catalyst's decomposition kinetics and surface properties were also determined using XRD, SEM, DRS, EDX, and BET techniques.

Results: BET analysis showed that the Fe₂O₃/ZnO catalyst's surface area was 15.86 m²/g, and the band-gap was 2.7 eV. The highest BPA removal efficiency was obtained at neutral pH, which, considering the interpretation of pK_a of BPA and pH_{pzc} of catalyst, seems reasonable. Moreover, with increasing the catalyst dose to 0.04 g/L, BPA removal efficiency increased, and this catalyst dose was selected as the optimum dose. The removal efficiency of BPA was decreased with increasing the initial concentration of BPA. The photo-degradation of BPA fits pseudo-first-order degradation kinetics, and by increasing the initial concentration of BPA from 10 to 100 mg/L, the k_{obs} decreased from 0.012 min⁻¹ to 0.0022 min⁻¹. Radical scavenger tests showed that hydroxyl radical (HO•) and generated holes (h⁺) play the main role in the degradation of BPA.

Conclusion: Considering the high photocatalytic performance of the Fe₂O₃/ZnO in the presence of visible light, it is recommended for the decomposition of persistent organic compounds in contaminated water.

Keywords: Bisphenol A, Photocatalyst, Visible Light, Hydroxyl Radical.

Original Article

Received: 24 Sep 2020 Accepted: 03 Dec 2020

Citation: Sakine Shekoohiyan S, Rahmanian O, Alipour V, Chamack M, Rahmania A. Removal of Bisphenol A as endocrine disruptor contaminants using Fe₂O₃/ZnO photocatalytic process in the presence of visible light. *JPM*. 2021; 7(4):22-35.

Correspondence: Sakine Shekoohiyan, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

Tel: +982182884865

Email: s.shekoohiyan@modares.ac.ir

ORCID: 0000-0002-0651-6521